

Zn-Al 钎料成分对 Cu/Zn-Al/Al 钎焊接头
界面结构及性能的影响*羊 浩¹⁾ 黄继华¹⁾ 陈树海¹⁾ 赵兴科¹⁾ 王 奇²⁾ 李德华²⁾

1) 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083

2) 珠海格力电器股份有限公司, 珠海 519070

摘 要 分别采用 Zn-15Al, Zn-22Al, Zn-28Al, Zn-37Al 和 Zn-45Al 钎料钎焊获得 Cu/Al 接头. 利用 SEM, EDS 和 XRD 研究了 Zn-Al 钎料成分对 Cu/Al 接头中 Cu 母材/钎缝界面结构的影响, 并系统阐述了 Zn-Al 钎料成分-接头界面结构-接头抗剪切强度之间的关系. 研究发现, Cu/Zn-15Al/Al 接头中 Cu 母材/钎缝界面结构为 Cu/Al₁₂Cu₃₂Zn_{0.7}, 且 Al₁₂Cu₃₂Zn_{0.7} 界面层较薄, 其厚度为 2~3 μm, 接头具有较高的抗剪切强度, 达 66.3 MPa. 随着钎料中 Al 含量的提高, 在 Cu/Zn-22Al/Al 接头界面处 Al₁₂Cu₃₂Zn_{0.7} 界面层的厚度逐渐增大, 甚至在 Cu/Zn-28Al/Al 接头的 Al₁₂Cu₃₂Zn_{0.7} 界面层附近出现少量的 CuAl₂, 接头的抗剪切强度逐渐降低. 当采用 Al 含量较高的 Zn-37Al 钎料钎焊 Cu/Al 接头时, Cu 母材/钎缝界面结构转变为 Cu/Al₁₂Cu₃₂Zn_{0.7}/CuAl₂; 脆性 CuAl₂ 层的出现, 使接头抗剪切强度大幅下降, 为 34.5 MPa. 当采用 Al 含量最高的 Zn-45Al 钎料钎焊 Cu/Al 接头时, Cu 母材/钎缝界面结构转变为 Cu/CuAl₂, 接头抗剪切强度最低, 为 31.6 MPa.

关键词 Cu/Al 接头, 钎焊, 界面结构, 金属间化合物, 抗剪切强度

中图法分类号 TG425

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2015)03-0364-07

INFLUENCE OF THE COMPOSITION OF Zn-Al FILLER
METAL ON THE INTERFACIAL STRUCTURE AND
PROPERTY OF Cu/Zn-Al/Al BRAZED JOINTYANG Hao¹⁾, HUANG Jihua¹⁾, CHEN Shuhai¹⁾, ZHAO Xingke¹⁾, WANG Qi²⁾, LI Dehua²⁾

1) School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083

2) Gree Electric Appliances, Inc. of Zhuhai, Zhuhai 519070

Correspondent: HUANG Jihua, professor, Tel: (010)62334859, E-mail: jhhuang62@sina.com

Supported by Guangdong Provincial Science and Technology Project (No.2010A080402014)

Manuscript received 2014-09-24, in revised form 2014-11-29

ABSTRACT The Cu/Al dissimilar metal joint is a compound structure that can efficiently decrease manufacturing costs, reduce product weight, and integrate the advantages of both metals. For the excellent comprehensive properties, the Cu/Al dissimilar metal joint has broad application prospects in air conditioners, refrigerators, cables, electronic components, solar collectors, *et al.* Brazing is considered as a promising method to join the Cu/Al dissimilar metal for lower residual stress, lower costs, higher precision and better adaption to the structure of joint. Meanwhile, the Zn-Al filler metal is considered as the relatively ideal filler metal due to better property of the Cu/Zn-Al/Al joint. However, the influence of the composition of the Zn-Al filler metal on the interfacial structure near Cu substrate and property of the Cu/Al joint has not been investigated. In this work, the Cu/Al joints were brazed by Zn-15Al, Zn-22Al, Zn-28Al, Zn-37Al and Zn-45Al filler metals, respectively. The influences of the composition of Zn-Al filler metals on the interfacial structure near Cu substrate of the Cu/Al joints were investigated, and

*广东省科技计划资助项目 2010A080402014

收到初稿日期: 2014-09-24, 收到修改稿日期: 2014-11-29

作者简介: 羊 浩, 男, 1981 年生, 博士生

DOI: 10.11900/0412.1961.2014.00522

the relationships of the composition of the Zn-Al filler metals, the interfacial structure and the shear strength of the Cu/Al joints were described systematically. It was found that the interfacial structure of the Cu/Zn-15Al/Al brazed joint was $\text{Cu}/\text{Al}_{42}\text{Cu}_{32}\text{Zn}_{0.7}$. For thinner $\text{Al}_{42}\text{Cu}_{32}\text{Zn}_{0.7}$ layer ($2\sim3\ \mu\text{m}$), the shear strength of the joint was higher (66.3 MPa). With the increase of Al content of the filler metal, the thickness of $\text{Al}_{42}\text{Cu}_{32}\text{Zn}_{0.7}$ layer at the interface was increased for Cu/Zn-22Al/Al joint, even some CuAl_2 phase can be found nearby the $\text{Al}_{42}\text{Cu}_{32}\text{Zn}_{0.7}$ layer of Cu/Zn-28Al/Al joint, and the shear strength of the Cu/Al joints were decreased correspondingly. When the Cu/Al joint was brazed by the Zn-37Al filler metal, the interfacial structure near Cu substrate was transformed into $\text{Cu}/\text{Al}_{42}\text{Cu}_{32}\text{Zn}_{0.7}/\text{CuAl}_2$. For higher brittleness of CuAl_2 layer, the shear strength of the joint was decreased obviously (34.5 MPa). Finally, the interfacial structure of the Cu/Zn-45Al/Al joint was transformed into Cu/CuAl_2 , the interfacial structure lead to the lower shear strength of the joint, which is only 31.6 MPa.

KEY WORDS Cu/Al joint, brazing, interfacial structure, intermetallic compound, shear strength

Cu 及其合金具有优良的导电性、导热性、耐腐蚀性和较高的强度,被广泛应用于制冷、电工电子、航空航天等领域。但是,近年来 Cu 资源日益短缺, Cu 价居高不下。而 Al 在地壳中储量极其丰富,价格相对较低,导电、导热等性能也较好,被认为是一种较为理想的 Cu 替代材料^[1-5]。但是,由于 Cu 综合性能优异,在一些关键部件上并不能完全由 Al 代替,可行的办法是在一些非关键部位采用 Al 代替 Cu,而特定的部位仍然采用 Cu 来制造^[6-8]。Cu 和 Al 2 种金属用于同一部件中,不可避免地产生 Cu/Al 异种金属之间的连接问题。钎焊具有高效率、高精度、低成本和低残余应力等优点,是较为常见的 Cu/Al 异种金属连接方法^[9-12]。

目前, Cu/Al 钎焊用钎料主要包括 Al-Si 系^[9]、Sn-Zn 系^[10]和 Zn-Al 系^[11-18] 3 大类。其中, Zn-Al 系钎料钎焊 Cu/Al 接头的力学性能较优,被认为是较为理想的 Cu/Al 钎焊用钎料^[11,19,20]。但是,由于 Al-Cu 原子间较大的化学亲和力,采用 Zn-Al 钎料钎焊 Cu/Al 接头时, Cu 母材/钎缝界面处易形成以 Al-Cu-Zn 化合物^[12]或 Al-Cu 化合物^[13-15]为主的脆性界面层,在外力作用下接头往往断裂在该脆性界面层处。

Xiao 等^[12]研究了 Cu/Zn-3Al/Al 钎焊接头中 Cu 母材/钎缝界面结构和力学性能,发现接头中 Cu 母材/钎缝界面主要由 $\text{Al}_{42}\text{Cu}_{32}\text{Zn}_{0.7}$ 化合物层组成。并且,随着界面处 $\text{Al}_{42}\text{Cu}_{32}\text{Zn}_{0.7}$ 层厚度的增加,接头抗剪切强度逐渐下降。Ji 等^[13,14]研究发现,采用 Zn-22Al 系钎料钎焊 Cu/Al 接头时, Cu 母材/钎缝界面主要由脆性 CuAl_2 层构成;当界面处 CuAl_2 层厚度减小 27.6%和 45.8%时, Cu/Al 接头的抗剪切强度相应提高 13.4%和 30.3%。

可见, Cu/Zn-Al/Al 钎焊接头中 Cu 母材/钎缝界面结构(界面化合物类型及厚度)是影响接头力学性能的重要因素,且不同成分 Zn-Al 钎料钎焊获得的

Cu/Al 接头中, Cu 母材/钎缝界面结构也不同。但是, Zn-Al 钎料成分对 Cu/Al 钎焊接头界面结构的影响目前报道较少,接头中 Cu 母材/钎缝界面结构随 Zn-Al 钎料成分变化的规律及原因目前尚不清楚。另外, Cu/Zn-Al/Al 接头中 Cu 母材/钎缝界面结构差异与接头力学性能变化的对应关系,目前也缺乏系统研究。

本工作分别采用 Zn-15Al, Zn-22Al, Zn-28Al, Zn-37Al 和 Zn-45Al (质量分数, %) 5 种钎料钎焊获得 Cu/Al 接头,系统研究了 Zn-Al 钎料成分对 Cu/Al 钎焊接头界面结构和性能的影响,并阐释了钎料成分-Cu 母材/钎缝界面结构-接头力学性能的关系。

1 实验方法

实验用 Zn-Al 钎料采用 99.995% 的纯 Al 和 99.999% 的纯 Zn 在坩埚熔炼炉中熔炼而成。同时,为了防止钎料合金在熔炼过程中被氧化,采用 $\text{NaCl}:\text{KCl}=1:1$ 熔盐进行覆盖保护。熔炼所得 Zn-Al 钎料的熔化温度,采用 CR-G 型高温差热分析仪(DTA)在 Ar 气保护下进行测定,测试结果见表 1。实验母材采用尺寸为 $60\text{ mm}\times 20\text{ mm}\times 3\text{ mm}$ 的 1060 纯 Al 板和尺寸为 $60\text{ mm}\times 20\text{ mm}\times 2\text{ mm}$ 的 TP2 脱氧纯 Cu 板。实验前,先对母材进行化学处理,去除表面油污和氧化膜,清洗干净后风干备用。

Cu/Al 接头采用搭接方式装配,搭接长度为 2 mm,搭接间隙为 $(0.3\pm 0.05)\text{ mm}$,钎焊接头装配示意图见图 1。钎焊过程中使用的钎剂为无腐蚀 $\text{CsF}-\text{AlF}_3$ 钎剂,熔化区间为 $415\sim 488\text{ }^\circ\text{C}$ 。Cu/Al 接头在 Ar 气保护钎焊炉中完成连接。由于在实际应用中,钎焊温度应高于钎料熔点 $25\sim 60\text{ }^\circ\text{C}$ 为宜^[21],所以本实验采用各 Zn-Al 钎料液相线温度 $+30\text{ }^\circ\text{C}$ 为钎焊温度(见表 1)。实验过程中,炉膛升温速率 $40\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,钎焊保温时间 40 s。为改善接头的力学性能,保温结束后,将接头在钎焊温度下快速从钎焊炉中取出,并淬火冷却^[22]。

钎焊获得 Cu/Al 接头的界面结构及断口形貌采用 Quanta 250 型扫描电子显微镜 (SEM) 进行观察分析. Cu/Al 接头界面区的物相组成, 采用 STOFD ARMSTADT STOE/2(CuK α) 型 X 射线衍射仪 (XRD) 进行分析. XRD 分析前将 Cu/Al 接头 Al 母材一侧去除, 剩余接头部分打磨至 Cu 母材/钎缝界面附近制成 XRD 样品. Cu/Al 钎焊接头的抗剪切强度按照 GB/T11363-2008, 采用 MTS810 型万能材料试验机

表 1 Zn-Al 钎料的熔化温度和钎焊温度

Table 1 Melting points and brazing temperatures of the Zn-Al filler metals

Filler metal	T_s	T_L	T_B
Zn-15Al	382	457	487
Zn-22Al	407	490	520
Zn-28Al	423	505	535
Zn-37Al	490	540	570
Zn-45Al	505	559	589

Note: T_s —solidus temperature, T_L —liquidus temperature, T_B —brazing temperature

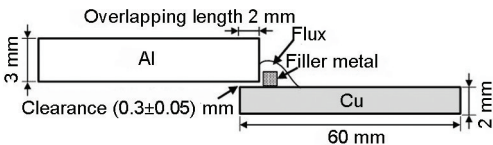


图 1 接头装配示意图

Fig.1 Schematic of the brazed specimen

进行测试, 每种 Zn-Al 钎料钎焊的 Cu/Al 接头均测试 3 件, 并取平均值.

2 实验结果

2.1 Zn-Al 钎料成分对接头中 Cu 母材/钎缝界面结构的影响

图 2 为采用 5 种成分 Zn-Al 钎料, 钎焊获得 Cu/Al 接头中 Cu 母材/钎缝界面区的显微组织. Cu/Zn-15Al/Al 接头中 Cu 母材/钎缝界面区显微组织如图 2a 所示. 从图中可以看出, 接头中 Cu 母材/钎缝界面区由浅灰色、带有细小突起的界面层 (A) 组成, 厚度 2~3 μm . EDS 分析结果 (表 2) 表明, 该界面层由 Al-Cu-Zn 化合物组成. 根据接头中 Cu 母材/钎缝界面区的 XRD 分析结果 (图 3a), 界面区中只存在一种 $\text{Al}_{42}\text{Cu}_{32}\text{Zn}_{0.7}$ 化合物. 所以, Cu/Zn-15Al/Al 接头中 Cu 母材/钎缝界面结构为 Cu/ $\text{Al}_{42}\text{Cu}_{32}\text{Zn}_{0.7}$. 此外, 根据 XRD 结果和文献 [17~19] 的研究结果, 靠近 $\text{Al}_{42}\text{Cu}_{32}\text{Zn}_{0.7}$ 界面层的钎缝主要由 α -Al 和 η -Zn 固溶体组成. 图 2b 为 Cu/Zn-22Al/Al 钎焊接头中 Cu 母材/钎缝界面区显微组织. 相对于 Cu/Zn-15Al/Al 接头, Cu/Zn-22Al/Al 接头中 Cu 母材/钎缝界面层 (B) 明显增厚, 为 5~6 μm , 且邻近界面处的钎缝中出现新的深灰色物相 (C). 根据 EDS 分析结果 (表 2) 和接头界面区 XRD 结果 (图 3b), 界面层仍由 $\text{Al}_{42}\text{Cu}_{32}\text{Zn}_{0.7}$ 组成, 而钎缝中新出现深灰色物相 (C) 为 CuAl $_2$. 图 2c 为 Cu/Zn-28Al/Al 钎焊接头中 Cu 母材/钎缝界面区

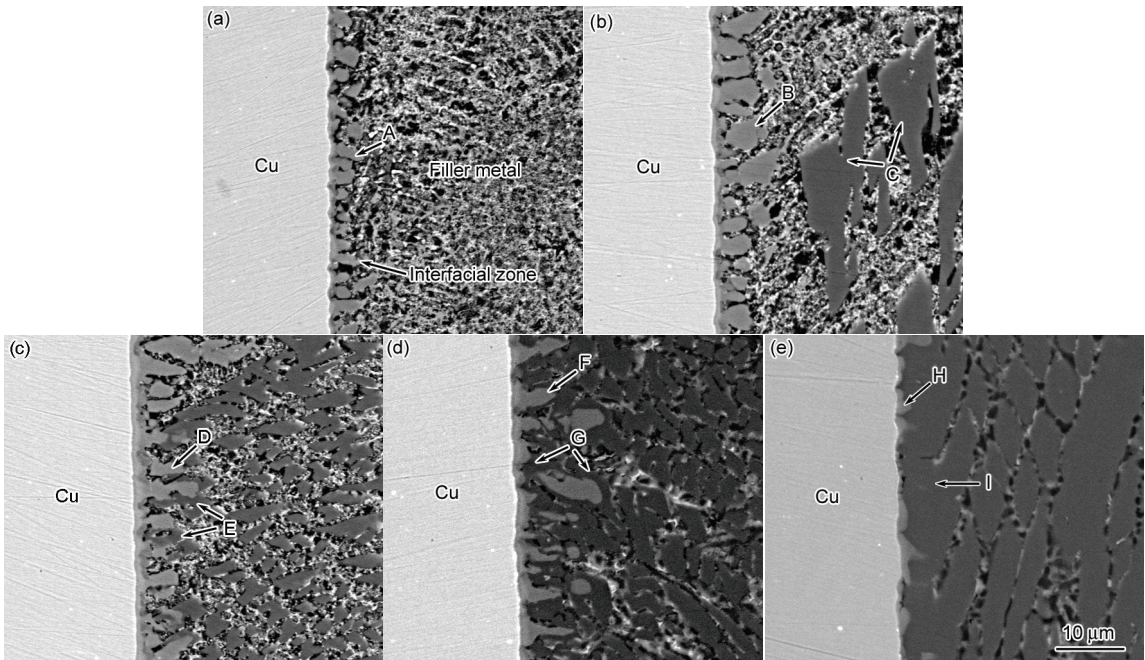


图 2 5 种成分 Zn-Al 钎料钎焊 Cu/Al 接头中 Cu 母材/钎缝界面区 SEM 像

Fig.2 SEM images of the interfacial zones near Cu substrate of the Cu/Al joints brazed with Zn-15Al (a), Zn-22Al (b), Zn-28Al (c), Zn-37Al (d) and Zn-45Al (e)

chinaXiv:202303.00480v1

表 2 图 2 中 Cu/Al 接头界面区物相的 EDS 分析结果

Table 2 EDS results of phases in the interfacial zones of the Cu/Al joints in Fig.2

Filler metal	Position	Atomic fraction / %			Possible phase
		Al	Cu	Zn	
Zn-15Al	A	55.15	34.12	10.23	$\text{Al}_{4.2}\text{Cu}_{3.2}\text{Zn}_{0.7}$
Zn-22Al	B	55.00	35.96	9.03	$\text{Al}_{4.2}\text{Cu}_{3.2}\text{Zn}_{0.7}$
	C	68.34	28.26	3.40	CuAl_2
Zn-28Al	D	53.77	35.34	10.89	$\text{Al}_{4.2}\text{Cu}_{3.2}\text{Zn}_{0.7}$
	E	67.88	26.77	5.35	CuAl_2
Zn-37Al	F	55.14	37.59	7.27	$\text{Al}_{4.2}\text{Cu}_{3.2}\text{Zn}_{0.7}$
	G	67.99	29.25	2.77	CuAl_2
Zn-45Al	H	56.33	38.50	5.17	$\text{Al}_{4.2}\text{Cu}_{3.2}\text{Zn}_{0.7}$
	I	69.09	28.94	1.96	CuAl_2

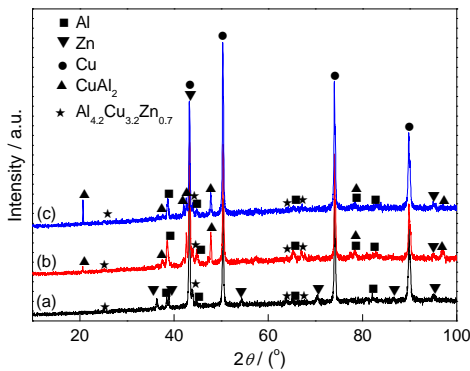


图 3 Cu/Al 钎焊接头中 Cu 母材/钎缝界面区的 XRD 谱
Fig.3 XRD spectra of the interfacial zones near Cu substrate of the Cu/Al joints brazed with Zn-15Al (a), Zn-22Al (b) and Zn-37Al (c)

显微组织. Cu/Zn-28Al/Al 接头中 Cu 母材/钎缝界面仍由带有突起的浅灰色界面层(D)组成, 界面层厚度没有明显增大. 但是, 在界面层(D)的少量粗大突起周围形成深灰色相(E). 根据 EDS 分析结果(表 2), 并参考 Cu/Zn-15Al/Al 和 Cu/Zn-22Al/Al 接头界面处物相的研究结果, 界面层(D)与深灰色物相(E)分别由 $\text{Al}_{4.2}\text{Cu}_{3.2}\text{Zn}_{0.7}$ 和 CuAl_2 组成. 虽然, 接头界面处出现少量 CuAl_2 , 但该界面仍主要由 $\text{Al}_{4.2}\text{Cu}_{3.2}\text{Zn}_{0.7}$ 层构成, 界面结构仍为 $\text{Cu}/\text{Al}_{4.2}\text{Cu}_{3.2}\text{Zn}_{0.7}$. 图 2d 为 Cu/Zn-37Al/Al 钎焊接头中 Cu 母材/钎缝界面区显微组织. EDS (表 2)和 XRD 分析结果(图 3c)表明, 该接头界面处仍存在连续的 $\text{Al}_{4.2}\text{Cu}_{3.2}\text{Zn}_{0.7}$ 层(F). 但是, $\text{Al}_{4.2}\text{Cu}_{3.2}\text{Zn}_{0.7}$ 层靠近钎缝一侧出现大量的深灰色物相(G), 并且导致较大的 $\text{Al}_{4.2}\text{Cu}_{3.2}\text{Zn}_{0.7}$ 突起发生断裂. $\text{Al}_{4.2}\text{Cu}_{3.2}\text{Zn}_{0.7}$ 层与物相(G)共同构成了 Cu 母材/钎缝界面区. 根据 EDS 分析结果(表 2)和界面处 XRD 分析结果(图 3c), 物相

(G)为 CuAl_2 . 可见, 当采用 Al 含量较高的 Zn-37Al 钎料钎焊 Cu/Al 接头时, Cu 母材/钎缝界面结构由 $\text{Cu}/\text{Al}_{4.2}\text{Cu}_{3.2}\text{Zn}_{0.7}$ 转变为 $\text{Cu}/\text{Al}_{4.2}\text{Cu}_{3.2}\text{Zn}_{0.7}/\text{CuAl}_2$. 图 2e 为 Cu/Zn-45Al/Al 钎焊接头中 Cu 母材/钎缝界面处显微组织. 从图中看出, Cu 母材/钎缝界面区存在浅灰色物相(H)和深灰色物相(I). 根据 EDS 分析结果(表 2), 界面处化合物种类没有变化, 物相(H)和(I)仍分别为 $\text{Al}_{4.2}\text{Cu}_{3.2}\text{Zn}_{0.7}$ 和 CuAl_2 . 但是, 界面处 $\text{Al}_{4.2}\text{Cu}_{3.2}\text{Zn}_{0.7}$ 明显减少, 不能形成连续的层状分布, 界面区主要由厚大 CuAl_2 组成.

可见, 随着 Zn-Al 钎料中 Al 含量的提高, Cu/Zn-Al/Al 钎焊接头中 Cu 母材/钎缝界面结构发生明显的变化. 当 Al 含量在 15%~28% 时, 接头界面结构为 $\text{Cu}/\text{Al}_{4.2}\text{Cu}_{3.2}\text{Zn}_{0.7}$; 当 Al 含量达到 37% 时, 接头界面结构转变为 $\text{Cu}/\text{Al}_{4.2}\text{Cu}_{3.2}\text{Zn}_{0.7}/\text{CuAl}_2$; 而当 Al 含量继续增大至 45% 时, 接头界面结构转变为 Cu/CuAl_2 .

2.2 Zn-Al 钎料成分对 Cu/Al 钎焊接头抗剪切强度的影响

Zn-Al 钎料成分的变化明显引起 Cu/Zn-Al/Al 钎焊接头界面化合物种类及化合物层厚度的变化, 这种接头界面结构的转变势必对 Cu/Al 接头的力学性能产生显著的影响. 图 4 为 5 种不同成分 Zn-Al 钎料钎焊 Cu/Al 接头的抗剪切强度. 可以看出, 在本实验条件下, 随着 Zn-Al 钎料中 Al 含量的提高, Cu/Zn-Al/Al 钎焊接头的抗剪切强度呈逐渐下降的趋势. 其中, Cu/Zn-15Al/Al 接头具有较高的抗剪切强度, 可达到 66.3 MPa; Cu/Zn-22Al/Al 接头次之, 达到 59.8 MPa; Cu/Zn-28Al/Al 接头稍差, 仅为 50.9 MPa. 但是, 采用这 3 种钎料钎焊 Cu/Al 接头时, 抗剪切强度均高于 50 MPa, 达到 Al 母材强度的 72.5% 以上. 值得注意

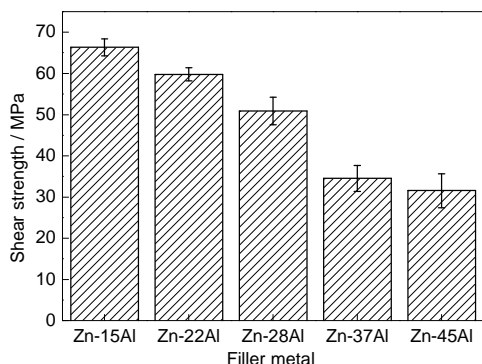


图4 5种成分 Zn-Al 钎料钎焊 Cu/Al 接头的抗剪切强度

Fig.4 Shear strength of Cu/Al joints brazed with Zn-Al filler metals

的是,当采用 Al 含量较高的 Zn-37Al 和 Zn-45Al 钎料钎焊 Cu/Al 接头时,接头抗剪切强度大幅降低,分别为 34.5 和 31.6 MPa,大幅低于 Cu/Zn-15Al/Al, Cu/Zn-22Al/Al 和 Cu/Zn-28Al/Al 接头的抗剪切强度。

3 分析讨论

Zn-Al 钎料成分的变化明显改变了 Cu/Zn-Al/Al 接头中 Cu 母材/钎缝处的界面结构。随着钎料中 Al 含量的提高,接头中 Cu 母材/钎缝界面结构由 Cu/ $\text{Al}_{42}\text{Cu}_{32}\text{Zn}_{0.7}$ 逐渐向 Cu/CuAl₂ 转变。这种转变是由于 $\text{Al}_{42}\text{Cu}_{32}\text{Zn}_{0.7}$ 和 CuAl₂ 先后在界面处析出及相互作用而引起的。

通常,为了减小形核难度,金属间化合物的析出易发生在已存在的界面上^[23],如本实验中的 Cu 母材表面。根据文献[10, 12, 24~26]的研究结果, $\text{Al}_{42}\text{Cu}_{32}\text{Zn}_{0.7}$ 由于形成能较低,较 Al-Cu 化合物(如 CuAl₂, CuAl 和 Cu_9Al_4)更易在 Cu 母材表面析出,本研究结果也再次验证这一结论。在采用 Al 含量最低的 Zn-15Al 钎料钎焊 Cu/Al 接头时, $\text{Al}_{42}\text{Cu}_{32}\text{Zn}_{0.7}$ 首先在 Cu 母材表面析出,并垂直于界面向钎缝中生长,形成带有细小突起、连续分布的金属间化合物层(图 2a)。此时, Cu/Zn-15Al/Al 接头界面处形成 Cu/ $\text{Al}_{42}\text{Cu}_{32}\text{Zn}_{0.7}$ 界面结构。

采用 Zn-22Al 钎焊接头时,液态钎缝中 Al 相对含量提高,加剧 $\text{Al}_{42}\text{Cu}_{32}\text{Zn}_{0.7}$ 在 Cu 母材表面析出^[12], $\text{Al}_{42}\text{Cu}_{32}\text{Zn}_{0.7}$ 层变厚。同时,另一种化合物——CuAl₂ 开始在 Cu 母材/钎缝界面附近的钎缝中析出(图 2b)。而在 Cu/Zn-28Al/Al 接头中, CuAl₂ 的析出作用加强,甚至出现少量 CuAl₂ 依附于界面处 $\text{Al}_{42}\text{Cu}_{32}\text{Zn}_{0.7}$ 层表面析出现象(图 2c)。虽然, Cu/Zn-22Al/Al 和 Cu/Zn-28Al/Al 接头界面仍主要由 $\text{Al}_{42}\text{Cu}_{32}\text{Zn}_{0.7}$ 组成,但 CuAl₂ 的出现开始逐渐引起界

面结构的变化。这种转变在 Zn-37Al 和 Zn-45Al 钎料钎焊 Cu/Al 接头时表现尤其明显。

在 Cu/Zn-37Al/Al 接头的 Cu 母材/钎缝界面处,大量 CuAl₂ 直接依附于 $\text{Al}_{42}\text{Cu}_{32}\text{Zn}_{0.7}$ 层析出,并形成与之相连的化合物层,界面结构转变为 Cu/ $\text{Al}_{42}\text{Cu}_{32}\text{Zn}_{0.7}$ /CuAl₂。同时,大量 CuAl₂ 的出现也抑制了界面处 $\text{Al}_{42}\text{Cu}_{32}\text{Zn}_{0.7}$ 的析出,甚至使界面处较大的 $\text{Al}_{42}\text{Cu}_{32}\text{Zn}_{0.7}$ 突起折断,阻碍 $\text{Al}_{42}\text{Cu}_{32}\text{Zn}_{0.7}$ 向钎缝中生长(图 2d)。

在 Cu/Zn-45Al/Al 接头中,钎缝中 Al 的相对含量进一步提高,界面附近析出的 CuAl₂ 进一步抑制 $\text{Al}_{42}\text{Cu}_{32}\text{Zn}_{0.7}$ 在 Cu 母材表面析出长大, $\text{Al}_{42}\text{Cu}_{32}\text{Zn}_{0.7}$ 层变薄,甚至无法形成连续层状分布。在界面处的一些区域, CuAl₂ 开始直接与 Cu 母材相连,界面结构最终转变为 Cu/CuAl₂ (图 2e)。

所以, Zn-Al 钎料中 Al 含量的提高,促进 CuAl₂ 在 Cu 母材/钎缝界面析出,析出的 CuAl₂ 又抑制 $\text{Al}_{42}\text{Cu}_{32}\text{Zn}_{0.7}$ 在 Cu 母材表面的析出长大,从而引起 Cu/Al 接头界面发生 $\text{Cu}/\text{Al}_{42}\text{Cu}_{32}\text{Zn}_{0.7} \rightarrow \text{Cu}/\text{Al}_{42}\text{Cu}_{32}\text{Zn}_{0.7}/\text{CuAl}_2 \rightarrow \text{Cu}/\text{CuAl}_2$ 的转变。

Cu/Al 接头界面化合物层由细小的 $\text{Al}_{42}\text{Cu}_{32}\text{Zn}_{0.7}$ 层转变为厚大的 CuAl₂ 层,势必恶化接头的抗剪切强度^[27,28],接头界面结构对接头抗剪切强度的影响直接反映在接头的断口形貌上。图 5 为 5 种成分 Zn-Al 钎料钎焊 Cu/Al 接头 Cu 母材一侧的断口形貌,5 种接头均断裂在 Cu 母材/钎缝界面处。Cu/Zn-15Al/Al 接头断口形貌如图 5a 所示,断口由细小韧窝(J)和脆性断裂所产生的解理面(K)共同构成。经 EDS 分析,韧窝 J 处成分为 53.9Al-36.92Cu-9.18Zn。结合本文 2.1 节中对界面化合物的分析,可以确定韧窝 J 为 $\text{Al}_{42}\text{Cu}_{32}\text{Zn}_{0.7}$ 发生韧性沿晶断裂而形成。解理面 K 处成分为 46.27Al-44.64Cu-9.1Zn,可以确定该处由 $\text{Al}_{42}\text{Cu}_{32}\text{Zn}_{0.7}$ 层根部脆性穿晶断裂而形成。接头 Cu 母材/钎缝界面 $\text{Al}_{42}\text{Cu}_{32}\text{Zn}_{0.7}$ 层较薄(2~3 μm),且带有细小突起,裂纹扩展所需能量较大,是接头出现韧性沿晶断裂的主要原因, Cu/Zn-15Al/Al 接头也因此具有较高的抗剪切强度。图 5b 为 Cu/Zn-22Al/Al 接头的断口形貌。由于 Cu/Zn-22Al/Al 接头中 Cu 母材/钎缝界面处 $\text{Al}_{42}\text{Cu}_{32}\text{Zn}_{0.7}$ 层的厚度增大(5~6 μm),相对于 Cu/Zn-15Al/Al 接头的断口形貌, Cu/Zn-22Al/Al 接头断口中韧窝数量明显减少,而脆性断裂所产生的解理面明显增大,所以 Cu/Al 接头的抗剪切强度也随之降低。图 5c 为 Cu/Zn-28Al/Al 接头的断口形貌。断口中脆性断裂所产生的解理面所占面积进

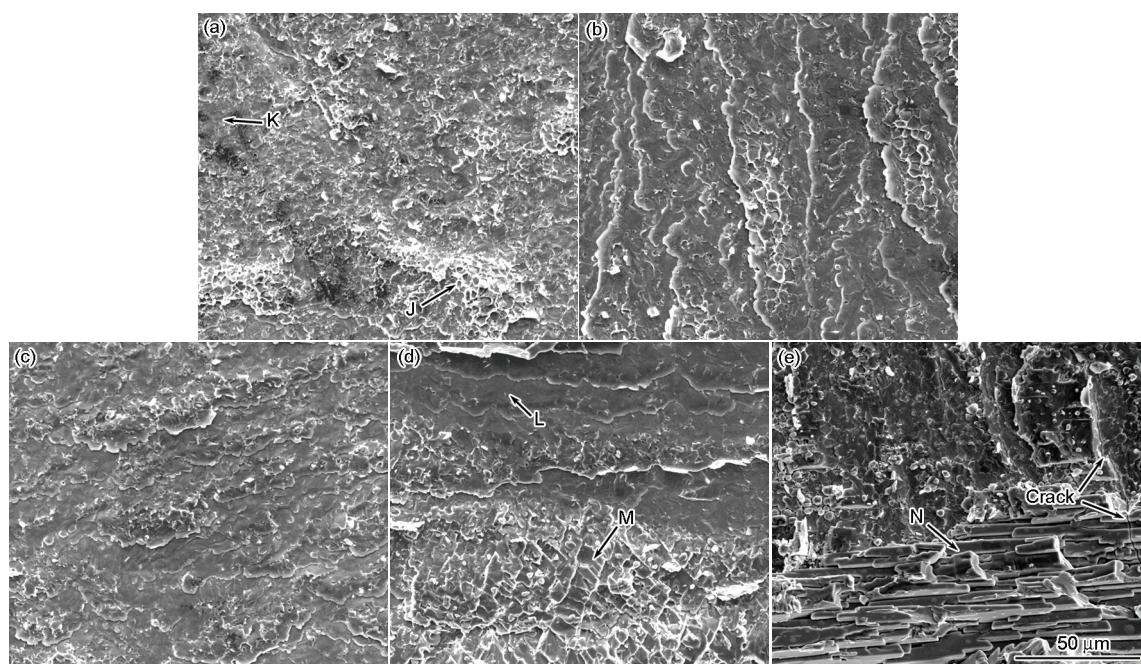


图5 5种成分 Zn-Al 钎料钎焊 Cu/Al 接头的断口形貌

Fig.5 Fractographs of the Cu/Al joints brazed with Zn-15Al (a), Zn-22Al (b), Zn-28Al (c), Zn-37Al (d) and Zn-45Al (e)

一步增大,这是由于接头 Cu/钎缝界面处较厚的 $\text{Al}_{42}\text{Cu}_{32}\text{Zn}_{0.7}$ 层和界面层处少量脆性 CuAl_2 , 降低了裂纹延伸所需的能量, 接头更易发生脆性断裂, 接头强度进一步降低. 图 5d 为 Cu/Zn-37Al/Al 接头的断口形貌. 断口中除了由于 $\text{Al}_{42}\text{Cu}_{32}\text{Zn}_{0.7}$ 层脆性断裂所产生的解理面 L, 还出现了一种新解理面 M. 根据 EDS 结果, 解理面 M 处物相成分为 63.91Al-32.78Cu-3.31Zn. 根据本文 2.1 中 Cu/Zn-37Al/Al 接头界面处物相的研究结果, 解理面 M 可以确定为 CuAl_2 发生断裂而产生. 这是由于 Cu/Zn-37Al/Al 接头的界面结构此时已经转变为 Cu/ $\text{Al}_{42}\text{Cu}_{32}\text{Zn}_{0.7}$ /CuAl₂, 由于 CuAl₂ 极脆, 裂纹易于在该化合物处萌生和生长, 加剧接头脆性断裂^[13,14]. 所以, 相对于 Cu/Zn-15Al/Al, Cu/Zn-22Al/Al 和 Cu/Zn-28Al/Al 接头, Cu/Zn-37Al/Al 接头的抗剪切强度开始大幅下降. 图 5e 为 Cu/Zn-45Al/Al 接头的断口形貌, 接头断口完全转变为脆性解理断裂方式. 其中, 解理面 N 经 EDS 分析, 其成分为 65.70Al-31.17Cu-3.13Zn, 为 CuAl_2 化合物. 接头 Cu 母材/钎缝界面处厚大的 CuAl_2 层, 成为接头脆性断裂的裂纹源, 进一步降低了接头的力学性能.

根据 Cu/Zn-Al/Al 接头 Cu 母材/钎缝界面结构、力学性能和断口形貌的研究结果, Zn-Al 钎料成分对 Cu/Zn-Al/Al 接头中 Cu 母材/钎缝界面结构和接头抗剪切性能有显著的影响. 当钎料中 Al 含量为 15%~28% 时, Cu/Zn-Al/Al 接头界面结构为 Cu/

$\text{Al}_{42}\text{Cu}_{32}\text{Zn}_{0.7}$, 并且较薄的 $\text{Al}_{42}\text{Cu}_{32}\text{Zn}_{0.7}$ 层有利于接头的抗剪切性能. 当钎料中 Al 含量达到 37% 时, 接头界面结构为 Cu/ $\text{Al}_{42}\text{Cu}_{32}\text{Zn}_{0.7}$ /CuAl₂, 厚大脆性 CuAl_2 层在界面处出现, 使接头的抗剪切性能急剧下降. 而当钎料中 Al 含量继续增大至 45% 时, 接头界面结构转变为 Cu/CuAl₂, 接头的抗剪切性能最差. 因此, 选用 Zn-Al 钎料钎焊 Cu/Al 接头时, Zn-Al 钎料中 Al 含量不应超过 28%.

4 结论

(1) 当 Zn-Al 钎料中 Al 含量为 15%~28% 时, Cu/Zn-Al/Al 接头界面结构为 Cu/ $\text{Al}_{42}\text{Cu}_{32}\text{Zn}_{0.7}$. 当钎料中 Al 含量达到 37% 时, 接头界面结构转变为 Cu/ $\text{Al}_{42}\text{Cu}_{32}\text{Zn}_{0.7}$ /CuAl₂. 而当钎料中 Al 含量继续增大至 45% 时, 接头界面结构转变为 Cu/CuAl₂. Cu/Al 接头界面结构的转变是由于 $\text{Al}_{42}\text{Cu}_{32}\text{Zn}_{0.7}$ 和 CuAl₂ 先后在界面处析出及相互作用而引起的.

(2) 由于 Cu/Zn-15Al/Al 接头界面处由厚度 2~3 μm 的 $\text{Al}_{42}\text{Cu}_{32}\text{Zn}_{0.7}$ 层组成, 接头具有较高的抗剪切强度, 为 66.3 MPa. 采用 Zn-37Al 钎焊 Cu/Al 接头时, 接头界面转变为 Cu/ $\text{Al}_{42}\text{Cu}_{32}\text{Zn}_{0.7}$ /CuAl₂, 由于脆性厚大 CuAl_2 层的出现, 接头抗剪切强度大幅下降, 为 34.5 MPa. 而 Cu/Zn-45Al/Al 接头中界面结构为 Cu/CuAl₂, 接头抗剪切强度最低, 仅为 31.6 MPa.

(3) Cu/Al 钎焊接头中 Cu 母材/钎缝界面结构是影响接头力学性能的主要因素, 一旦 Cu 母材/钎缝

界面处出现连续的 CuAl_2 层, 接头的强度将急剧下降. 因此, 选用 Zn-Al 钎料钎焊 Cu/Al 接头时, Zn-Al 钎料中 Al 元素含量不应超过 28%.

参考文献

- [1] Liu P, Shi Q Y, Wang W, Wang X, Zhang Z L. *Mater Lett*, 2008; 62: 4106
- [2] Xue P, Ni D R, Wang D, Xiao B L, Ma Z Y. *Mater Sci Eng*, 2011; A528: 4683
- [3] Zuo D, Hu S S, Shen J Q, Xue Z Q. *Mater Des*, 2014; 58: 357
- [4] Mai T A, Spowage A C. *Mater Sci Eng*, 2004; A374: 224
- [5] Xue P, Xiao B L, Ni D R, Ma Z R. *Mater Sci Eng*, 2010; A527: 5723
- [6] Matsuoka S, Imai H. *J Mater Process Technol*, 2009; 209: 954
- [7] Eslami P, Taheri K A. *Mater Lett*, 2011; 65: 1862
- [8] Lee T H, Lee Y J, Park K T, Nersisyan H H, Jeong H G, Lee J H. *J Mater Process Technol*, 2013; 213: 487
- [9] Xia C Z, Li Y J, Puchkov U A, Gerasimov S A, Wang J. *Vacuum*, 2008; 82: 799
- [10] Huang M L, Kang N, Zhou Q, Huang Y Z. *J Mater Sci Technol*, 2012; 28: 844
- [11] Berlanga L C, Albistur G A, Balerdi A P, Gutiérrez P M, Fernández C J. *Manuf Process*, 2011; 26: 236
- [12] Xiao Y, Ji H J, Li M Y, Kim J Y. *Mater Des*, 2013; 52: 740
- [13] Ji F, Xue S B, Dai W. *Mater Des*, 2012; 42: 156
- [14] Ji F, Xue S B, Dai W. *Rare Met Mater Eng*, 2013; 42: 2453
- [15] Zhang Q Y, Zhuang H S. *Brazing and Soldering Manual*. Beijing: China Machine Press, 2008: 498
(张启运, 庄鸿寿. 钎焊手册. 北京: 机械工业出版社, 2008: 498)
- [16] Yan X Q, Liu S X, Long W M, Huang J L, Zhang L Y, Chen Y. *Mater Lett*, 2013; 93: 183
- [17] Zhang M, Xue S B, Ji F, Lou Y B, Wang S Q. *Trans China Weld Inst*, 2011; 32(2): 93
(张 满, 薛松柏, 姬 峰, 娄银斌, 王水庆. 焊接学报, 2011; 32(2): 93)
- [18] Zhang M, Xue S B, Ji F, Lou Y B, Wang S Q. *Trans China Weld Inst*, 2010; 31(9): 73
(张 满, 薛松柏, 姬 峰, 娄银斌, 王水庆. 焊接学报, 2010; 31(9): 73)
- [19] Liu R. *Master Thesis*, Jiangsu University of Science and Technology, ZhenJiang, 2012
(刘 日. 江苏科技大学硕士学位论文, 镇江, 2012)
- [20] Yan X Q, Liu S X, Long W M, Huang J L, Zhang L Y, Chen Y. *Mater Lett*, 2013; 93: 183
- [21] Chen Z, Zhou F, Wang G F. *Principle of Joining and Welding*. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 2001: 166
(陈 铮, 周 飞, 王国凡. 材料连接原理. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2001: 166)
- [22] Xu N, Ueji R, Morisada Y, Fujii H. *Mater Des*, 2014; 56: 20
- [23] Yang M, Li M Y, Wang L, Fu Y, Kim J, Weng L. *Mater Lett*, 2011; 65: 1506
- [24] Chen C Y, Hwang W S. *Mater Trans*, 2007; 48: 1938
- [25] Chen C Y, Chen H L, Hwang W S. *Mater Trans*, 2006; 47: 1232
- [26] Jiang H G, Dai J Y, Tong H Y, Ding B Z, Song Q H, Hu Z Q. *J Appl Phys*, 1993; 74: 6165
- [27] Abbasi M, Taheri K A, Salehi M T. *J Alloys Compd*, 2001; 319: 233
- [28] Hang C J, Wang C Q, Mayer M, Tian Y H, Zhou Y, Wang H H. *Microelectron Reliab*, 2008; 48: 416

(责任编辑: 毕淑娟)